

## ANTIREFLECTION FILM COMPOSITION AND PRODUCTION OF PATTERN USING THAT

Publication number: JP7181684

Publication date: 1995-07-21

Inventor: KASUYA KEI; HASHIMOTO MICHIAKI

Applicant: HITACHI CHEMICAL CO LTD

Classification:

- international: C08L29/10; C09D5/00; C09D129/10; G03F7/11; G03F7/26; H01L21/027; C08L29/00; C09D5/00; C09D129/00; G03F7/11; G03F7/26; H01L21/02; (IPC1-7): G03F7/11; C08L29/10; C09D5/00; C09D129/10; G03F7/26; H01L21/027

- european:

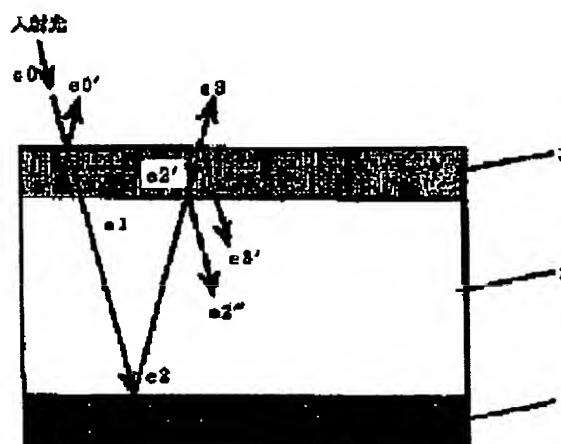
Application number: JP19930323951 19931222

Priority number(s): JP19930323951 19931222

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP7181684

**PURPOSE:** To form a water-soluble polymer film having low refractive index without increasing the number of process by incorporating a poly resin, fluorine- base water-soluble surfactant and water-soluble fluorine compd. into the film and forming the film on a resist film. **CONSTITUTION:** The compsn. of an antireflection film 3 contains poly(vinylmethylether) resin, fluorine-base water-soluble surfactant and water-soluble fluorine compd. and is formed on a resist film 2. It is necessary that the poly (vinylmethylether) resin can be formed in a film. The fluorine water-soluble surfactant is available as a commercial product. As for the water-soluble fluorine compd., any water-soluble fluorine compds may be used. Light e2 from the substrate 1 to the surface of the resist 2 is reflected by the antireflection film/resist interface. The reflected light e2" and reflected light e3 from the air/antireflection film interface cause interference which sufficiently decreases the reflected light. Thereby, with the obtd. antireflecting film compsn., a pattern can be made fine without increasing the number of the photoresist process and without decreasing the sensitivity of the resist.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-181684

(43)公開日 平成7年(1995)7月21日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/11	5 0 1			
C 0 8 L 29/10	L G Z			
C 0 9 D 5/00	P P Q			
129/10	P F P			
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	5 7 4
		審査請求	未請求	請求項の数 2 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-323951

(22)出願日 平成5年(1993)12月22日

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 粕谷 圭

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 橋本 通晰

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

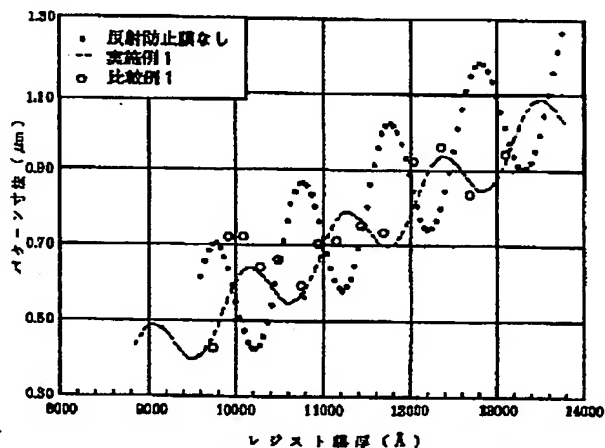
(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

(54)【発明の名称】 反射防止膜組成物及びこれを用いたバタンの製造法

(57)【要約】

【目的】 工程数を増やすことなく、レジストの感度の低下を伴わずにバタンの微細化ができる反射防止膜組成物を提供する。

【構成】 ポリ(ビニルメチルエーテル)樹脂、フッ素系水溶性界面活性剤及び水溶性フッ素化合物を含有し、レジスト膜上に形成される反射防止膜組成物ならびにこの反射防止膜組成物を用いて反射防止膜を形成する工程を含むバタンの製造法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ（ビニルメチルエーテル）樹脂、フッ素系水溶性界面活性剤及び水溶性フッ素化合物を含有し、レジスト膜上に形成される反射防止膜組成物。

【請求項2】 基板上にレジスト膜を形成する工程、レジスト膜に所定のボタンを露光する工程及び露光後前記レジスト膜を現像する工程を含むボタンの製造法において、露光前にレジスト膜上に請求項1記載の反射防止膜組成物を用いて反射防止膜を形成する工程を含むボタンの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体素子などの作成に用い得るレジスト上層に形成して用いる水溶性の反射防止膜組成物及びこれを用いたボタンの製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体回路、磁気バブルメモリ回路等の集積度は年々向上し、集積度を向上するためにボタンの微細化が求められるとともにボタンの寸法精度向上が必要となっている。現在では、解像度が高く、異物による欠陥発生率が低く、かつウェハの歪をステップアンドリビート機構（2次元に移動できるX-Yステージ上に真空固定されたウェハを定寸送りするたびごとに露光する方法）により補正可能な縮小投影露光法が微細ボタン形成法の主流として用いられる。縮小投影露光法では、レンズ光学系の制約から単色光を用いており、レジスト膜内で光干渉が生じる。光干渉によりレジストに吸収される実効的な光量が変動するためボタン寸法に変動が生じる。図2に示すようにレジストの膜厚が変化するとともにボタン寸法は周期的に変動し、その変動量はSi基板の場合約0.3 $\mu$ mとなる。最近の半導体回路等の微細加工においては、加工最小の線幅は1 $\mu$ m以下が要求されており、このレジスト膜厚の寸法変動に対するボタン寸法精度の低下は大きな問題となっている。従来、光干渉による寸法精度の低下を低減する方法として多層レジスト法あるいは反射防止膜法が提案されている。多層レジスト法はレジスト膜を三層または二層形成し、その後ボタンを形成するための工程数が多くスループット（製造装置の処理能力）が低いという問題がある。また、中間層からの反射光により寸法精度の向上は必ずしも十分ではない。レジスト下部に形成した反射防止膜法（特開昭62-159143号公報）は反射防止膜を現像によりウェットエッチングするためサイドエッチ量が多く、このことによる寸法精度の低下が大きいという問題がある。また反射防止膜をレジスト上層に形成する方法（特開昭62-62520号公報、特開昭62-62521号公報、特開昭60-38821号公報）が提案されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】レジスト上層に設ける反射防止膜法では、基板からの反射光がレジスト膜内を再び通過して空気中に出るさい、レジストと空気の界面で反射する光と基板からの反射光が干渉しないよう屈折率の低い反射防止膜を形成する。低屈折率反射防止膜用材料として非水性ポリマーであるポリシロキサン、パーフルオロアルキルポリエーテルや水溶性ポリマーであるPVA（ポリビニルアルコール）が提案されている。しかしながら、屈折率が低い非水性のポリマー膜はレジスト露光後、現像前に有機溶剤で剥離することが必要になるため工程数が増えるという問題があり、一方、水溶性のPVAは屈折率が大きく多重干渉の防止効果を小さく出来ない等の問題がある。本発明は、上記問題点を解決するため、工程数を増やさないで現像時に反射防止膜を剥離できる屈折率が低い水溶性のポリマー膜を形成させることのできる組成物及びこれを用いたボタンの製造法を提供するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、ポリ（ビニルメチルエーテル）樹脂、フッ素系水溶性界面活性剤及び水溶性フッ素化合物を含有し、レジスト膜上に形成される反射防止膜組成物及びこの組成物を用いたボタンの製造法に関する。

【0005】本発明においては、ポリ（ビニルメチルエーテル）樹脂が用いられる。樹脂は成膜できることが必要であり、そのために数平均分子量は300以上が好ましく、さらに半導体工程に使用することを考慮にいと、数平均分子量は1000以上が好ましい。また、本発明に使われる界面活性剤は、フッ素系水溶性界面活性剤が用いられる。これらは市販品として求めることができ、住友スリーエム（株）製フロラードFC-93やFC-135などがある。この界面活性剤は、樹脂に対して2重量%以下混入させるのが好ましい。本発明においてのフッ素系界面活性剤はストリエーション（レジストの膜厚ムラ）防止効果には欠かせない材料である。

【0006】また、本発明に使われる水溶性フッ素化合物としては、水溶性のフッ素化合物であれば特に制限はなく、フッ素原子を有するアミン塩、弱酸、アミド等が好ましく、例えば塩酸2, 2, 2-トリフルオロエチルアミン、ヘキサフルオログルタル酸、ヘプタフルオロ酪酸、2-クロロ-2, 2-ジフルオロアセトアミド等が用いられる。この化合物は金属に対して腐蝕性のないものが好ましく、樹脂に対して50～100重量%以下混入させるのが好ましい。混入量が100重量%を超えると反射防止膜の均一な成膜が困難となる場合があり、混入量が50重量%未満では反射防止膜の屈折率の低下が不十分な場合がある。

【0007】本発明になる反射防止膜組成物は水溶液としてレジスト膜上に塗布、乾燥して使用され、これを用いて形成される反射防止膜は透明である。水溶液の濃度

には、特に制限はない。塗布法についても特に制限はなく、通常回転塗布法が採用される。透明な反射防止膜により入射光量の損失なしにレジスト表面での反射光を低減し、レジスト膜内での光多重干渉によるパターン寸法精度の低下を防止できるとともに、現像時に反射防止膜を剥離できるため新たな工程を加える必要がない。現像液はアルカリ水溶液が用いられ、水酸化テトラメチルアンモニウム2.38重量%水溶液が一般的に用いられる。

【0008】基板から反射してくる光と入射光との干渉など逆方向に進む光同士の干渉はレジスト膜厚方向の光強度分布を変化させ、レジストの断面形状を波打たせる定在波とよばれる現象をひきおこすが、レジストに吸収される全光量は変化せず寸法精度に与える影響は少ない。一方、レジスト上面から反射してくる光と入射光など同方向に進む光同士の場合を考えるとレジスト膜厚が変化するとレジスト膜内でこれらの光の干渉光の光強度は増減する。つまりレジスト膜厚に応じて露光過剰あるいは露光不足になり、寸法精度が低下する。寸法精度を向上させるためには、同方向に進行する反射光を低減すればよく、レジスト上面の反射光を低減すれば十分である。露光光の減衰なしにレジスト上面からの反射光を低減するため透明な、すなわち吸収係数が小さく、光干渉を利用した反射防止膜3をレジスト上に形成する。すなわち、図1に示すように基板1からレジスト2の表面に向かう光e2の反射防止膜/レジスト界面からの反射光e2'と大気/反射防止膜界面からの反射光e3'を干渉させて反射光を十分に小さくする。e0は露光光、e0'はe0の反射光、e3は空気中に出る基板からの反射光を示す。反射防止膜の原理からレジスト露光光に対する屈折率をn、露光光の波長をλとすると反射防止膜の屈折率n'が $\sqrt{n}$ 、その膜厚を $\lambda/4n'$ の奇数倍に近づけるほどこの反射防止膜の反射率(振幅比)は低減する。フェノールノボラック系のレジストの屈折率は1.7であるので反射防止膜に求められる屈折率は1.5以下である。

【0009】ポリ(ビニルメチルエーテル)樹脂、水溶性フッ素化合物およびフッ素系水溶性界面活性剤の組成によってストリエーションを防止することができる。ストリエーションが発生すると図2に示すような反射防止膜の膜厚と多重干渉効果低減の関係よりわかるように、面内での寸法精度が大きく変わってしまう。

【0010】本発明はまた、基板上にレジスト膜を形成する工程、レジスト膜に所定のボタンを露光する工程および露光後前記レジストを現像する工程を含むボタンの製造法において、露光前にレジスト膜上に上記の反射防止膜組成物を用いて反射防止膜を形成する工程を含むボタン製造法に関する。この反射防止膜の除去はレジストの現像工程と共用できるのでプロセス的にも問題がなくしかも簡便である。塗布後は現像時に同時に剥離できる85℃以下の温度で乾燥を行うことが好ましい。また、

露光後の乾燥温度は85℃を超える温度で行う場合は、専用の剥離液が必要となるため、露光後の乾燥を行う前にリンスを行いあらかじめ反射防止膜を水を用いて剥離しておくことが好ましい。

【0011】

【実施例】

実施例1

東京化成(株)製ポリ(ビニルメチルエーテル)樹脂の70重量%水溶液(P0384)15g、東京化成(株)製塩酸2,2,2-トリフルオロエチルアミン10.5g、住友スリーエム(株)製フッ素系界面活性剤フロラードFC-93、0.05gを水150gに溶解し、0.5μmのフィルターを使用してポリマー水溶液を得た(この水溶液より成膜された膜の屈折率は1.440であり、この膜を反射防止膜に用いるとレジスト上面の反射率を大幅に低減することが可能となり、寸法精度を向上することができる)。この水溶液を膜厚9000(Å)~13500(Å)のレジスト膜(レジストは日立化成工業(株)製g線レジスト:RG-8018P-20を用いた)が形成されている基板それぞれに、大日本スクリーン製自動塗布装置D-SPINを用いて3000rpmの回転数で30秒間回転塗布し85℃で90秒間ホットプレート上で乾燥し、62nmの塗膜を得た。得られた基板をそれぞれ、(株)日立製作所i線縮小投影露光装置LD-5010iで170msec間ボタン露光し、110℃/90秒間ホットプレート上で乾燥し、その後水酸化テトラメチルアンモニウム2.38重量%水溶液を用いて60秒間のバドル現像を行った。この後純水で20秒間リンスして、30秒間スピン乾燥しレジストのボタンを得た。得られたマスク寸法0.7μmのレジストのボタンを(株)日立製作所製測長電子顕微鏡S-6000を使用して測長し、得られた結果を図2に示した。この結果、反射防止膜を使用しなかったとき(図2において点線で示される)と比べ、レジスト膜厚の変動によるボタン寸法の変化は6割低減された。

【0012】比較例1

実施例1で用いた東京化成(株)製ポリ(ビニルメチルエーテル)樹脂の70重量%水溶液15g、東京化成(株)製塩酸2,2,2-トリフルオロエチルアミン10.5gを水150gに溶解し、0.5μmのフィルターを使用してポリマー水溶液を得た。この水溶液を実施例1と同じ方法で基板を作成しレジトボタンを形成した。得られたマスク寸法0.7μmのレジストボタンを(株)日立製作所製測長電子顕微鏡S-6000を使用して測長し、得られた結果を図2に示した。この結果、反射防止膜の膜厚ムラの影響で定在波のスイングカーブはばらばらなデータとなり、ボタン寸法精度は向上しなかった。

【0013】実施例2

実施例1で用いた東京化成(株)製ポリ(ビニルメチル

エーテル)樹脂の70重量%水溶液15g、東京化成(株)製塩酸2, 2, 2-トリフルオロエチルアミン10.5g、住友スリーエム(株)フッ素系界面活性剤フロラードFC-135、0.05gを水150gに溶解し、0.5μmのフィルターを使用してポリマ溶液を得た。この溶液を膜厚9000(Å)~13500(Å)のレジスト膜(レジストは日立化成工業(株)製g線レジスト:RG-8018P-20を用いた)が形成されている基板それぞれに、大日本スクリーン製自動塗布装置D-SPINを用いて3000rpmの回転数で30秒間回転塗布し80℃で90秒間ホットプレート上で乾燥し、62nmの塗膜を得た。得られた基板をそれぞれ、(株)日立製作所i線縮小投影露光装置LD-5010iで170m秒間ボタン露光し、110℃で90秒間ホットプレート上で乾燥し、その後水酸化テトラメチルアンモニウム2.38重量%水溶液を用いて60秒間のバドル現像を行った。その後純水で20秒間リンスして、30秒間スピン乾燥しレジストのボタンを得た。得られたマスク寸法0.7μmのレジストのボタンを(株)日立製作所製測長電子顕微鏡S-6000を使用して測長した。この結果、反射防止膜を使用しなかったときと比べ、レジスト膜厚の変動によるボタン寸法の変化は6割低減された。

#### 【0014】実施例3

実施例1で用いた東京化成(株)製ポリ(ビニルメチルエーテル)樹脂の70重量%水溶液15g、東京化成(株)製塩酸2, 2, 2-トリフルオロエチルアミン10.5g、住友スリーエム(株)フッ素系界面活性剤フロラードFC-93、0.05gを水150gに溶解し、0.5μmのフィルターを使用してポリマ溶液を得た。この溶液を膜厚9000(Å)~13500(Å)のレジスト膜(レジストは日立化成工業(株)製g線レジスト:RG-8018P-20を用いた)が形成されている基板それぞれに、大日本スクリーン製自動塗布装置D-SPINを用いて3000rpmの回転数で30秒間回転塗布し85℃で90秒間ホットプレート上で乾燥し、62nmの塗膜を得た。得られた基板をそれぞれ、(株)日立製作所i線縮小投影露光装置LD-5010iで170m秒間ボタン露光し、その後純水で30秒間リンスし110℃で90秒間ホットプレート上で乾燥し、その後水酸化テトラメチルアンモニウム2.38重量%水溶液を用いて60秒間のバドル現像を行った。その後純水で20秒間リンスして、30秒間スピン乾燥しレジストのボタンを得た。得られたマスク寸法0.7μmのレジストのボタンを(株)日立製作所製測長電子顕微鏡S-6000を使用して測長した。この結果、反射防止膜を使用しなかったとき(図2において点線で示される)と比べ、レジスト膜厚の変動によるボタン寸法の変化は6割低減された。

#### 【0015】実施例4

東京化成(株)製ポリ(ビニルメチルエーテル)樹脂の70重量%水溶液(P0384)15g、東京化成(株)製ヘキサフルオログルタル酸10.5g、住友スリーエム(株)製フッ素系界面活性剤フロラードFC-93、0.05gを水150gに溶解し、0.5μmのフィルターを使用してポリマ水溶液を得た(この水溶液より成膜された膜の屈折率は1.435であり、この膜を反射防止膜に用いるとレジスト上面の反射率を大幅に低減することが可能となり、寸法精度を向上することができる)。この溶液を膜厚9000(Å)~13500(Å)のレジスト膜(レジストは日立化成工業(株)製g線レジスト:RG-8018P-20を用いた)が形成されている基板それぞれに、大日本スクリーン製自動塗布装置D-SPINを用いて3000rpmの回転数で30秒間回転塗布し85℃で90秒間ホットプレート上で乾燥し、62nmの塗膜を得た。得られた基板をそれぞれ、(株)日立製作所i線縮小投影露光装置LD-5010iで170m秒間ボタン露光し、110℃で90秒間ホットプレート上で乾燥し、その後水酸化テトラメチルアンモニウム2.38重量%水溶液を用いて60秒間のバドル現像を行った。その後純水で20秒間リンスして、30秒間スピン乾燥しレジストのボタンを得た。得られたマスク寸法0.7μmのレジストのボタンを(株)日立製作所製測長電子顕微鏡S-6000を使用して測長した。この結果、反射防止膜を使用しなかったとき(図2において点線で示される)と比べ、レジスト膜厚の変動によるボタン寸法の変化は6割低減された。

#### 【0016】実施例5

東京化成(株)製ポリ(ビニルメチルエーテル)樹脂の70重量%水溶液(P0384)15g、アルドリッチ社製2-クロロ-2, 2-ジフルオロアセトアミド10.5g、住友スリーエム(株)製フッ素系界面活性剤フロラードFC-93、0.05gを水150gに溶解し、0.5μmのフィルターを使用してポリマ水溶液を得た(この水溶液より成膜された膜の屈折率は1.442であり、この膜を反射防止膜に用いるとレジスト上面の反射率を大幅に低減することが可能となり、寸法精度を向上することができる)。この溶液を膜厚9000(Å)~13500(Å)のレジスト膜(レジストは日立化成工業(株)製g線レジスト:RG-8018P-20を用いた)が形成されている基板それぞれに、大日本スクリーン製自動塗布装置D-SPINを用いて3000rpmの回転数で30秒間回転塗布し85℃で90秒間ホットプレート上で乾燥し、62nmの塗膜を得た。得られた基板をそれぞれ、(株)日立製作所i線縮小投影露光装置LD-5010iで170m秒間ボタン露光し、110℃で90秒間ホットプレート上で乾燥し、その後水酸化テトラメチルアンモニウム2.38重量%水溶液を用いて60秒間のバドル現像を行った。そ

の後純水で20秒間リンスして、30秒間スピン乾燥しレジストのボタンを得た。得られたマスク寸法 $0.7\mu\text{m}$ のレジストのボタンを(株)日立製作所製測長電子顕微鏡S-6000を使用して測長した。この結果、反射防止膜を使用しなかったとき(図2において点線で示される)と比べ、レジスト膜厚の変動によるボタン寸法の変化は6割低減された。

【0017】

【発明の効果】本発明によれば、従来のホトレジストプロセスの工程数を増やすことなく、かつレジストの感度 10 の低下を伴うこともない、簡便なプロセスでボタン寸法\*

\*精度を向上させることのできる反射防止膜組成物およびこれを用いたボタンの製造法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

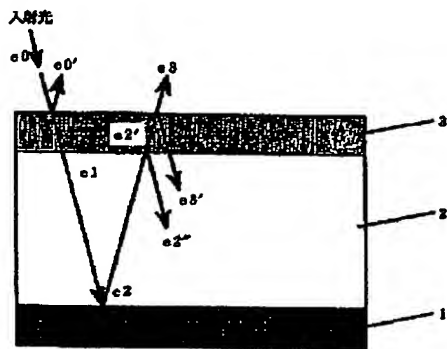
【図1】図は本発明の原理を示す図である。

【図2】レジストの膜厚とボタン寸法の関係を示す図である。

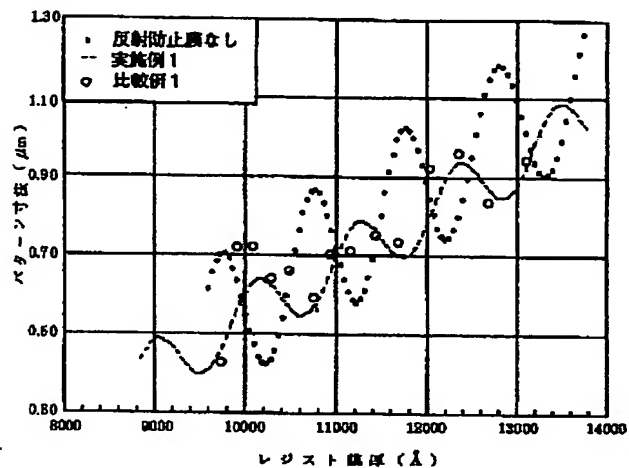
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 レジスト
- 3 反射防止膜

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G03F 7/26

H01L 21/027

識別記号

511

片内整理番号

F I

技術表示箇所